

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
事項と同一であることを証明する。

is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
is Office.

願年月日
of Application:

1991年 2月 6日

願番号
ation Number:

平成 3年特許願第038133号

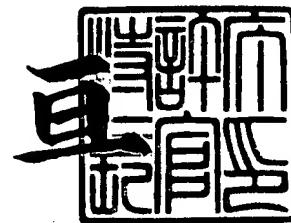
願人
nt (s):

松下電器産業株式会社

1991年12月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

深沢



出証平 03-109101

【書類名】 特許願

【整理番号】 IK90274

【提出日】 平成 3年 2月 6日

【あて先】 特許庁長官 植松 敏 殿

【国際特許分類】 B32B 7/00

【発明の名称】 撥水撥油コーティング膜及びその製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社
社内

【氏名】 小川 一文

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社
社内

【氏名】 曾我 眞守

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【郵便番号】 571

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代表者】 谷 井 昭 雄

【代理人】

【識別番号】 100095555

【郵便番号】 530

【住所又は居所】 大阪市北区西天満4丁目9番2号西天満ビル210号

【弁理士】

【氏名又は名称】 池 内 寛 幸

【電話番号】 06-361-9334

【代理人】

【識別番号】 100076576
【郵便番号】 530
【住所又は居所】 大阪市北区西天満4丁目9番2号西天満ビル210号
【弁理士】
【氏名又は名称】 佐藤 公博
【電話番号】 06-361-9334

【手数料の表示】

【納付方法】 予納
【予納台帳番号】 012162
【納付金額】 14,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9003743

【書類名】 明細書

【発明の名称】 撥水撥油コーティング膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体表面にポリシロキサン薄膜またはシロキサン化学吸着単分子膜を形成し、その上にフロロカーボン基及びシロキサン基を含むポリマーと、表面が親水性の微粒子を混ぜた塗膜よりなる凸凹の薄膜が、シロキサン結合によって化学結合してなる撥水撥油コーティング膜。

【請求項2】 表面に水酸基を含む基体を用意し、クロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて前記基体表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基を反応させて前記物質を前記基体表面に塗布する工程と、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた非水系の溶媒を塗布する工程またはフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた溶媒を塗布する工程と、基体諸とも加熱ベーキングを行なう工程を含む撥水撥油コーティング膜の製造方法。

【請求項3】 表面に水酸基を含む基体として金属またはセラミックを用いる請求項2記載の撥水撥油コーティング膜の製造方法。

【請求項4】 表面に水酸基を含む基体として、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気処理して親水性化したプラスチックを用いる請求項2記載の撥水撥油コーティング膜の製造方法。

【請求項5】 クロロシリル基を複数個含む物質として、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、または $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$ （ n は整数）を用いる請求項2記載の撥水撥油コーティング膜の製造方法。

【請求項6】 フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質として、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiX}_p\text{Cl}_{3-p}$ （ n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、またはシリコン、酸素原子を含む置換基、 X は H またはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、およびこれらの誘導体から選ばれる置換基、 p は0または1または2）を用いる請求項2記載の撥水撥油コーティング膜の製造方法。

【請求項7】 フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質として、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - \text{R} - \text{SiY}_q (\text{OA})_{3-q}$ (n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、またはシリコン、酸素原子を含む置換基、 Y は H またはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、およびこれらの誘導体から選ばれる置換基、 OA はアルコキシ基（ただし、 A は H またはアルキル基）、 q は0または1または2）を用いる請求項2記載の撥水撥油コーティング膜の製造方法。

【請求項8】 フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒中に、前記物質の架橋剤として $\text{SiX}_s \text{Cl}_{4-s}$ (X は H またはアルキル基などの置換基、 s は0または1または2）を添加して用いる請求項2記載の撥水撥油コーティング膜の製造方法。

【請求項9】 フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒中に架橋剤として $\text{SiY}_t (\text{OA})_{4-t}$ (Y はアルキル基などの置換基、 OA はアルコキシ基、（ただし、 A は H またはアルキル基） t は0または1または2）を用いる請求項2記載の撥水撥油コーティング膜の製造方法。

【請求項10】 表面が親水性の微粒子として金属またはセラミックを用いる請求項2記載の撥水撥油コーティング膜の製造方法。

【請求項11】 表面に水酸基を含む基体を用意し、クロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて前記基体表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基を反応させて前記物質を前記基体表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記基体上に残った余分なクロロシリル基を複数個含む物質を洗浄除去し、前記基体上にクロロシリル基を複数個含む物質よりなる化学吸着単分子膜を形成する工程と、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子とを混ぜた非水系の溶媒を塗布する工程またはフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子とを混ぜた溶媒を塗布する工程と、基体諸とも加熱ベーキングを行なう工程を含む撥水撥油フロロカーボン系コーティング膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、撥水撥油性を必要とする電化製品や自動車、産業機器等で用いる撥水撥油フロロカーボン系コーティング膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電化製品、自動車、産業機器、鏡、眼鏡レンズ等には、耐熱性、耐候性、耐摩耗性の超薄膜コーティングが要望されている。

【0003】

従来より撥水撥油を目的とした広く用いられているコーティング膜の製造方法は、一般に、Al基体などの表面をブラスト処理、ワイヤーブラシや化学エッチング等で荒し、表面を粗面化処理し、さらにプライマー等を塗布した後、ポリ4フッ化エチレン等のフロロカーボン系微粉末をエタノール等に懸濁させた弗素エナメル等の塗料を塗布し乾燥後、400℃程度で1時間程度ベーキング（焼き付け処理）をおこない、基体表面にフロロカーボン系ポリマーを焼き付ける方法が用いられてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この方法では製造が容易である反面、ポリマーと基体は単にアンカー効果でのみ接着されているに過ぎないため、基体との密着性に限界があり、また、コーティング膜表面は400℃の高温ベーキングをおこなうため表面が平坦化されて良好な撥水撥油面が得られなかった。従って、電化製品や自動車、産業機器等の撥水撥油性のコーティング膜を必要とする機器の製造方法としては不十分であった。

【0005】

本発明は前記従来技術の課題を解決するため、基体と密着性よく且つピンホールが無く、しかも表面にミクロンオーダーの小さな凸凹があり撥水撥油性、耐久性が優れたフッ素を含有するコーティング膜を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明の撥水撥油コーティング膜は、基体表面にポリシロキサン薄膜またはシロキサン化学吸着単分子膜を介してフロロカーボン基及びシロキサン基を含むポリマーと、表面が親水性の微粒子を混ぜた塗膜よりなる凸凹の薄膜が、基体表面と化学結合してなるという構成を備えるものである。

【0007】

また本発明の撥水撥油コーティング膜の製造方法は、表面に水酸基を含む基体を用意し、クロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて前記基体表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基を反応させて前記物質を前記基体表面に塗布する工程と、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた非水系の溶媒を塗布する工程またはフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた溶媒を塗布する工程と、基体諸とも加熱ベーキングを行なう工程を含むものである。

【0008】

前記構成においては、表面に水酸基を含む基体として金属またはセラミックを用いることができる。

【0009】

前記構成においては、表面に水酸基を含む基体として、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気処理して親水性化したプラスチックを用いることができる。

【0010】

前記構成においては、クロロシリル基を複数個含む物質として、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、または $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$ （ただし、 n は整数）を用いることが好ましい。

【0011】

前記構成においては、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質として、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiX}_p\text{Cl}_{3-p}$ （ n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、またはシリコン、酸素原子を含む置換基、 X は H またはアルキル基等の置換基、 p は0または1または2）を用いることが好ましい。

【0012】

また前記構成においては、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質として、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - \text{R} - \text{SiY}_q (\text{OA})_{3-q}$ (n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、またはシリコン、酸素原子を含む置換基、 Y は H またはアルキル基などの置換基、 OA はアルコキシ基（ただし、 A は H またはアルキル基）、 q は0または1または2）を用いることが好ましい。

【0013】

また前記構成においては、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒中に、前記物質の架橋剤として $\text{SiX}_s \text{Cl}_{4-s}$ (X は H またはアルキル基を代表とする置換基、 s は0または1または2）を添加して用いることが好ましい。

【0014】

また前記構成においては、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒中に架橋剤として $\text{SiY}_t (\text{OA})_{4-t}$ (Y はアルキル基などの置換基、 OA はアルコキシ基、（ただし、 A は H またはアルキル基） t は0または1または2）を用いることが好ましい。

【0015】

また前記構成においては、表面が親水性の微粒子として金属またはセラミックを用いることが好ましい。

【0016】

また前記構成においては、基体表面の水酸基とクロロシリル基をさせて前記物質を前記基体表面に析出させる工程と、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子とを混ぜた非水系の溶媒を塗布する工程またはフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子とを混ぜた溶媒を塗布する工程との間に、非水系有機溶媒を用い前記基体上に残った余分なクロロシリル基を複数個含む物質を洗浄除去し、前記基体上にクロロシリル基を複数個含む物質よりなる化学吸着単分子膜を形成する工程を採用することが好ましい。

【0017】

【作用】

前記本発明によれば、基体表面にポリシロキサン薄膜またはシロキサン化学吸着単分子膜を介してフロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質が重合してなるポリマーと、表面が親水性の微粒子を混ぜた塗膜またはフロロカーボン基及びシロキサン基（ Si-O- 基）を含むポリマーと表面が親水性の微粒子を混ぜた塗膜よりなる凸凹の薄膜が、基体表面と化学結合してなるので、基体と密着性よく、ピンホールも無く、しかも表面にミクロンオーダの小さな凸凹があり撥水撥油性、耐久性が優れたフッ素を含有するコーティング膜とすることができる。

【0018】

また前記本発明方法によれば、表面に水酸基を含む基体を用い、クロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒を塗布し、前記基体表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基を反応させることにより、基体表面に SiOH 結合を多数持つ薄膜を基体上に作成できる。その後さらに、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた非水系の溶媒、あるいはフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた溶媒を塗布し、基体諸とも水分を含む雰囲気中で加熱ベーキング（加熱処理またはキュアリング）を行なうことで前記クロロシラン基やアルコキシシラン基相互あるいは前記クロロシラン基やアルコキシシラン基と前工程で基体表面に形成された SiOH 結合を多数持つ薄膜の SiOH 基とが脱塩酸あるいは脱アルコール反応を生じ、フロロカーボン基を有するポリマーよりなるフロロカーボン系コーティング膜が、基体表面に形成された SiOH 結合を多数持つ薄膜に SiO 結合を介して化学結合さる。ここで作成されたフロロカーボン系コーティング膜は前記表面が親水性の微粒子を取り込んだ形で作成できる。

【0019】

一方、クロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒を塗布する工程に置いて、クロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒を塗布し、前記基体表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基を反応

させた後、さらに非水系有機溶媒を用い前記基体上に残った未反応の余分なクロロシラン基を複数個含む物質を洗浄除去し、さらに水洗すると、前記基体上にシラノール基 ($-SiOH$) を複数個含むポリシロキサン系化学吸着単分子膜を形成できる。

【0020】

この方法では、基体表面に形成された $SiOH$ 結合は必ずシロキサン結合を介して基体とつながっており、この $SiOH$ 結合を有する単分子膜上にフロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた非水系の溶媒、あるいはフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた溶媒を塗布し、基体諸とも水分を含む雰囲気中で加熱ベーキングを行なうと前記クロロシラン基やアルコキシシラン基相互あるいは前記クロロシラン基やアルコキシシラン基と前工程で基体表面に形成された $SiOH$ 結合を多数持つポリシロキサン系単分子膜の OH 基とが脱塩酸あるいは脱アルコール反応を生じ、フロロカーボン基を有するポリマーが SiO 結合を介して基体と化学結合される。

【0021】

従って、極めて密着性が優れ、かつ前記表面が親水性の微粒子を取り込んだ形のフロロカーボン系コーティング膜を作成できる。なお、このとき、フロロカーボン系コーティング膜の厚みを前記表面が親水性の微粒子の直径より薄くしておけば、当然前記表面が親水性の微粒子により表面が凸凹となり、しかもこのとき表面が親水性の微粒子の表面も基板表面と同様にフロロカーボン系のコーティング膜でおおわれるので、きわめて撥水撥油性の優れた表面に任意の凸凹のあるフロロカーボン系コーティング膜が作成できる。

【0022】

なお、このとき表面の凸凹の荒さは、添加する微粒子の直径と添加量で制御できる。また、表面に水酸基を含む基体としては、自然酸化膜で覆われた金属またはセラミックを用いることができるが、プラスチックのような酸化膜を持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で処理して親水性化しておけばよい。

【0023】

また、表面が水酸基を含む微粒子としては、自然酸化膜で覆われた金属またはセラミック、ガラス等を用いることができるが、プラスチックのような酸化膜を持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気処理して親水性化しておけばよい。

【0024】

【実施例】

以下実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。

【0025】

本発明で用いるクロロシリル基を複数個含む物質としては、 SiCl_4 、または SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$ (n は整数) 等を用いることが可能であり、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質としては、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiX}_p\text{Cl}_{3-p}$ (n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基または Si や酸素原子を含む置換基、 X は H またはアルキル基等の置換基、 p は0または1または2)、さらにフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質としては、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$ (n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基または Si や酸素原子を含む置換基、 Y は H またはアルキル基などの置換基、 OA はアルコキシ基 (ただし、 A は H またはアルキル基)、 q は0または1または2) を用いることが可能である。

【0026】

さらに、形成されたフロロカーボン系コーティング膜の硬度を調節するためには、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒の場合は、前記物質の架橋剤として $\text{SiX}_s\text{Cl}_{4-s}$ (X は H またはアルキル基などの置換基、 s は0または1または2) を添加して用い、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒の場合は、架橋剤として $\text{SiY}_t(\text{OA})_{4-t}$ (Y はアルキル基などの置換基、 OA はアルコキシ基、(ただし、 A は H またはアルキル基) t は0または1または2) を用いることで、作成されたフロロカーボン系コーティング膜内の3次元架橋密度が調整でき、表面に任意の凸

凹のあるフロロカーボン系コーティング膜の硬度を制御できる作用がある。

【0027】

以下、図1及び図20を用いて説明する。なお実施例中の%は、とくに示さない限り重量%を意味する。

【0028】

実施例1

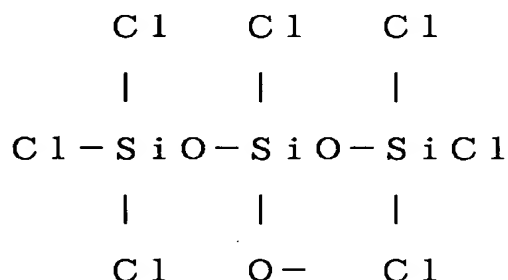
図1に示すように、親水性基体1（ガラス等のセラミクス、AlやCu等の金属、表面を親水化したプラスチック基板（プラスチックの様な表面に酸化膜を持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で、例えば100Wで20分処理して親水性化即ち表面に水酸基を導入しておけばよい。））を用意し、クロロシリル基を複数個含む物質（例えば、 SiCl_4 、または SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$ （nは整数）。特に、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$ を用いれば、表面を親水化する効果大きい）を混ぜた非水系溶媒（例えばクロロホルム溶媒に1重量パーセント溶解したもの）を塗布する。

【0029】

例えば、トリクロロシリル基を複数個含む物質として $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_2-\text{SiCl}_3$ を用いれば、基板1表面には親水性のOH基が形成されているので表面で脱塩酸反応が生じ下記に示す【化1】のように分子が $-\text{SiO}-$ 結合を介して基体表面に固定される。

【0030】

【化1】



その後、水分を含む雰囲気中で乾燥させれば、基板と反応していないCl基は水と反応して脱塩酸反応するので図2に示すようなポリシロキサンよりなる塗膜

2が形成される。なお、このときできた塗膜は基板界面で —SiO— の化学結合を介して結合されているので剥がれにくい。また、ここでポリシロキサンの塗膜は表面に SiOH 結合を数多く持つ。

【0031】

そこでさらに、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質と表面に親水性の OH 基を含む微粒子を混ぜた非水系の溶媒（例えば、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - \text{R} - \text{SiX}_p \text{Cl}_{3-p}$ （ n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基または Si や酸素原子を含む置換基、 X は H またはアルキル基等の置換基、 p は0または1または2）を数パーセントの濃度でノルマルヘキサデカン90%、クロロホルム10%の溶媒に溶解したものを塗布し（図3）、水分を含む雰囲気中で200℃、30分程度ベーキングを行なう。そうすると、ポリシロキサンの塗膜および表面が親水性の微粒子は表面に —OH 基が露出しているため、フッ素を含むクロロシラン系界面活性剤のクロロシリル基と —OH 基が脱塩酸反応して表面に…… $\text{Si}(\text{O—})_3$ の結合が生成され、フッ素を含むシロキサンフロロカーボン系ポリマー膜3が下層のポリシロキサンの塗膜および微粒子と化学結合した状態で形成される（図4）。

【0032】

例えば、 $\text{CF}_3 \text{CH}_2 \text{O}(\text{CH}_2)_{15} \text{SiCl}_3$ 1%と、直径が0.5～50ミクロン（さらに好ましくは1～10ミクロン）の表面に親水性の OH 基を含むシリカ微粒子4を10%程度の濃度で溶かした80%の n -ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面に SiOH 結合を数多く持つポリシロキサン塗膜の形成された基板表面に塗布し、水分を含む雰囲気中で200℃、30分程度ベーキングを行なうと、 $\text{CF}_3 \text{CH}_2 \text{O}(\text{CH}_2)_{15} \text{Si}(\text{O—})_3$ の結合が生成され、0.5～50ミクロン（さらに好ましくは1～10ミクロン）の凸凹を持つ1～5ミクロン（ μm ）厚さのフロロカーボン系コーティング膜が製造できた（図5）。なお、この塗膜は碁番目試験を行なっても全く剥離することがなかった。

【0033】

このときまた、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水

系の溶媒中に前記物質の架橋剤として $\text{SiX}_s\text{Cl}_{4-s}$ (XはHまたはアルキル基などの置換基、sは0または1または2) を添加 (例えば、 SiCl_4 を3重量パーセント) しておけば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が、…… $\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合を介して3次元的に架橋されて、 SiCl_4 を添加してない場合に比べ約2倍の硬度のフロロカーボン系コーティング膜が製造できた。

【0034】

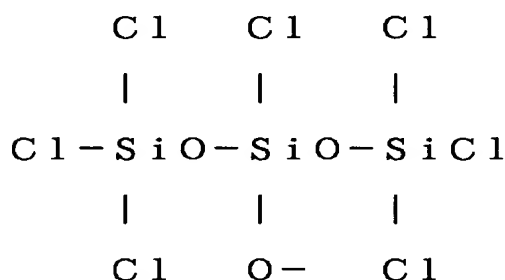
ちなみに、このようにして作成された表面に10ミクロン程度の凹凸があるフロロカーボン系コーティング膜の水に対する濡れ角度はおよそ140～150度であった。

【0035】

一方、図6に示すように、親水性基板1 (図6) をトリクロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒、例えばクロロホルム溶媒に1重量パーセント溶解した溶液に1時間程度浸漬すると、基板1表面には親水性のOH基が存在するので表面で脱塩酸反応が生じ下記に示す【化2】のように分子が吸着固定される。

【0036】

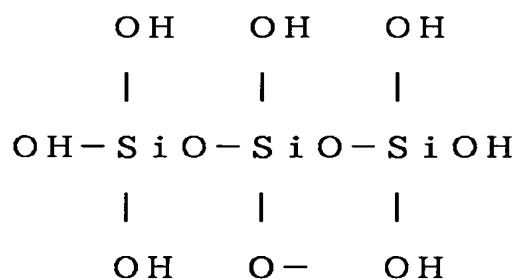
【化2】



その後、非水系の溶媒例えばクロロホルムで洗浄、さらに水で洗浄すると、基板と反応していない $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_2-\text{SiCl}_3$ 分子は除去され、基板表面に下記に示す【化3】、【化4】等のポリシロキサン化学吸着単分子膜5が得られる (図7)。

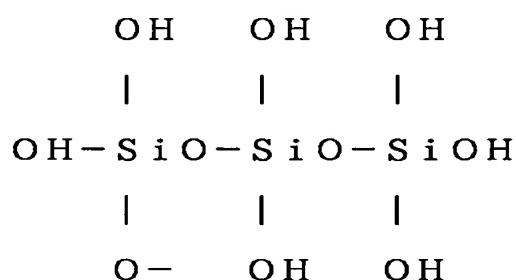
【0037】

【化3】



【0038】

【化4】



なお、このときできた単分子膜5は基板とは $-\text{SiO}-$ の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが無い。また、得られた単分子膜は表面に SiOH 結合を数多く持つ。

【0039】

そこでさらに、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた非水系の溶媒、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を1%と、直径が0.5~50ミクロン（さらに好ましくは1~10ミクロン）の表面に親水性のOH基を含むシリカ微粒子4を10%程度の濃度で溶かした80%*n*-ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面に SiOH 結合を数多く持つ単分子膜の形成された基板表面に塗布し、水分を含む雰囲気中で200℃30分程度ベーキングを行なう。これにより、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が生成され（図8）、0.5~50ミクロン（さらに好ましくは1~10ミクロン）の凹凸のある1~20ミクロン厚さの微粒子を含むフロロカーボン系コーティング膜6が下層のポリシロキサン単分子膜と化学結合した状態で形成できた（図9）。なお、この塗膜は碁番目試験を行なっても全く剥離することがなかった。

【0040】

このときまた、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒中に前記物質の架橋剤として SiCl_4 を15重量パーセントしておいた場合、約5倍の硬度のフロロカーボン系コーティング膜が製造できた。

【0041】

また、同様のコーティングを行なう際、フロロカーボン系ポリマー（ポリ4フッ化エチレン）の微粒子をさらに20%程度分散添加したフロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒を用いて行なった場合、硬度は従来並となったが従来に比べて極めて密着性の優れた表面に凹凸のあるフロロカーボン系コーティング膜が製造できた。

【0042】

さらにまた、上記実施例では、フロロカーボン系界面活性剤として、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、および $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用いたが、アルキル鎖部分にエチレン基やアセチレン基を付加したり組み込んでおけば、塗膜形成後5メガラド程度の電子線照射で架橋できるのでさらに10倍程度の硬度の塗膜も容易に得られる。

【0043】

またフロロカーボン系界面活性剤として上記のもの以外にも、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 等が利用できた。

【0044】

実施例2

例えば、図11に示すように、図1と同様に親水性基板11をトリクロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒（例えばクロロホルム溶媒に1重量パーセント溶解したもの）に浸漬して引き上げる。

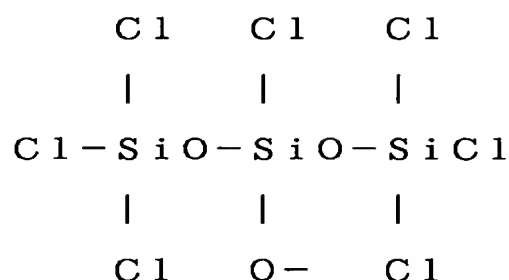
【0045】

たとえばトリクロロシリル基を複数個含む物質として、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_2-\text{SiCl}_3$ を用いれば、基板11表面には親水性のOH基がされているので表面で脱塩酸反応が生じ下記に示す【化5】のように分子が $-\text{SiO}-$ 結合を

介して基板に固定される。

【0046】

【化5】



その後、水分を含む雰囲気中で乾燥させれば、基板と反応していないCl基は水と反応して脱塩酸反応するので、図12に示すようなポリシロキサンよりなる塗膜12が形成される。なお、このときできた塗膜は基板界面で-SiO-の化学結合を介して結合されているので剥がれにくい。また、形成されたポリシロキサンの塗膜は表面にSiOH結合を数多く持つ。

【0047】

そこでさらに、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質と表面に親水性のOH基を含む微粒子を混ぜたアルコール溶媒（例えば、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$ （ n は0または整数、 R はアルキル基エチレン基、アセチレン基、またはSiや酸素原子を含む置換基、 Y はHまたはアルキル基などの置換基、 OA はアルコキシ基（ただし、 A はHまたはアルキル基）、 q は0または1または2）を数パーセントの濃度でメタノールに溶解したものを塗布し（図13）、 200°C 30分程度ベーキングを行なうとポリシロキサンの塗膜および表面が親水性の微粒子は表面に-OH基が露出しているため、フッ素を含むアルコキシシラン系界面活性剤のアルコキシ基と-OH基が脱アルコール反応して表面に……Si(O-)₃の結合が生成され、フッ素を含むシロキサンフロロカーボン系ポリマー膜13が下層のポリシロキサンの塗膜12及び微粒子と化学結合した状態で形成される（図14）。

【0048】

例えば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 1%と、直径が0.5～50ミクロン（さらに好ましくは1～10ミクロン）の表面に親水性のOH

基を含むシリカ微粒子14を10%程度の濃度で溶かしたエタノール溶液を調整し、前記表面にSiOH結合を数多く持つポリシロキサン塗膜の形成された基板表面に塗布し、200℃30分程度ベーキングを行なうと、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が生成され、0.5~50ミクロン（さらに好ましくは1~10ミクロン）の凸凹のある1~5ミクロン厚さのフロロカーボン系コーティング膜が製造できた（図15）。なお、この塗膜は碁番目試験を行なっても全く剥離することがなかった。

【0049】

またこのとき、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒中に前記物質の架橋剤として $\text{SiY}_t(\text{OA})_{4-t}$ （Yはアルキル基などの置換基、OAはアルコキシ基（ただし、AはHまたはアルキル基）、tは0または1または2）を添加（例えば、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を5重量パーセント）しておけば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が、…… $\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合を介して3次元的に架橋されて、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を添加していない場合に比べ、約2倍の硬度のフロロカーボン系コーティング膜が製造できた。

【0050】

ちなみに、このようにして作成された表面に10ミクロン程度の凹凸があるフロロカーボン系コーティング膜の水に対する濡れ角度はおよそ135~140度であった。

【0051】

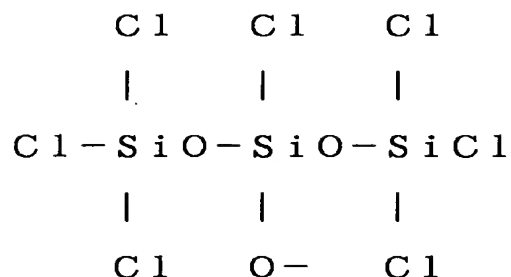
さらに、親水性基板11（図16）をトリクロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒（例えばクロロホルム溶媒に1重量パーセント溶解したもの）に1時間程度浸漬する。

【0052】

例えば、トリクロロシリル基を複数個含む物質として $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_2-\text{SiCl}_3$ を用いれば、基板11表面には親水性のOH基があるので表面で脱塩酸反応が生じ、下記に示す【化6】のように分子が吸着固定される。

【0053】

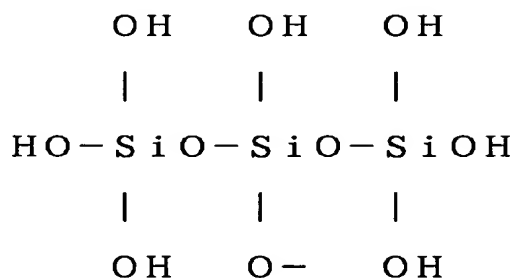
【化6】



その後、非水系の溶媒例えばクロロホルムで洗浄、さらに水で洗浄すると、基板と反応していない $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_2-\text{SiCl}_3$ 分子は除去され、基板表面に下記に示す【化7】、【化8】等のポリシロキサン単分子膜15が得られる(図17)。

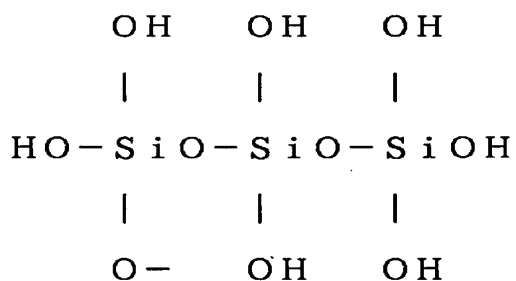
【0054】

【化7】



【0055】

【化8】



なお、このときできた単分子膜15は基板とは $-\text{SiO}-$ の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが全く無い。また、得られた単分子膜は表面に SiOH 結合を数多く持つ。

【0056】

そこでさらに、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた溶媒、例えば $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}$

$\text{C}_2\text{H}_5)_3$ を1%と、直径が0.5~50ミクロン（さらに好ましくは1~10ミクロン）の表面に親水性のOH基を含むシリカ微粒子14を10%程度の濃度で溶かしたメタノール溶液を調整し、前記表面にSiOH結合を数多く持つ単分子膜の形成された基板表面に塗布し（図18）、200℃、30分程度ベーキングを行なうと、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が生成され、0.5~50ミクロン（さらに好ましくは1~10ミクロン）の凸凹のある1~10ミクロン厚さのフロロカーボン系コーティング膜16が形成できた（図19~20）。なお、この塗膜16は下層のポリシロキサン単分子膜と化学結合した状態で形成されるので、碁番目試験を行なっても全く剥離することがなかった。このときまた、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒中に前記物質の架橋剤として $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ を10重量パーセント添加しておいた場合、約4倍の硬度のフロロカーボン系コーティング膜が製造できた。

【0057】

また、同様のコーティング大を行なう際、フロロカーボン系ポリマー（ポリ4フッ化エチレン）の微粒子をさらに20%分散添加したフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒を用いて行なった場合中、硬度は従来並となったが従来に比べて極めて密着性の優れたフロロカーボン系コーティング膜が製造できた。

【0058】

さらにまた、上記実施例では、試薬として $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を用いたが、アルキル鎖部分にエチレン基やアセチレン基を付加したり組み込んでおけば、塗膜形成後5メガラド程度の電子線照射で架橋できるのでさらに10倍程度の硬度の塗膜も容易に得られた。

【0059】

また、フロロカーボン系界面活性剤として上記のもの以外にも $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{$

$\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 等が利用できる。

【0060】

以上の実施例によれば、基体表面をクロロシリル基を有する化合物で処理し、ポリシロキサン膜を形成する。その上にフロロカーボン基及びシロキサン基を含む化合物として、例えばトリクロロシラン化合物またはトリアルコキシシラン化合物のような界面活性剤を用いて、表面の-OH基と反応させることにより、基体表面と化学結合した薄膜を形成する。このとき密着性を高めるため親水性の微粒子を存在させる。このようにすると基体と密着性よく、撥水撥油性、耐久性などに優れたフッ素を含有するコーティング膜が得られる。

【0061】

【発明の効果】

以上説明した通り、本願の発明の方法を用いれば親水性基板表面に撥水撥油性膜の優れた1～10ミクロンの凸凹のあるフロロカーボン系コーティング膜を基板と化学結合した状態で高密度にピンホール無く、かつ均一な厚みで、非常に薄く形成できる。従って、耐久性の極めて高い高性能フロロカーボン系コーティング膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例の処理工程前の基板の分子レベルの拡大概念図。

【図2】本発明の第1実施例の処理工程中の分子レベルの拡大概念図。

【図3】本発明の第1実施例の処理工程中の分子レベルの拡大概念図。

【図4】本発明の第1実施例の処理工程後の分子レベルの拡大概念図。

【図5】本発明の第1実施例によって得られた撥水・撥油膜の拡大概念図。

【図6】本発明の第1実施例を示す処理工程前の基板の分子レベルの拡大概念図。

【図7】本発明の第1実施例の処理工程中の分子レベルの拡大概念図。

【図8】本発明の第1実施例の処理工程中の分子レベルの拡大概念図。

【図9】本発明の第1実施例の処理工程後の分子レベルの拡大概念図。

【図10】本発明の第1実施例によって得られた撥水撥油膜の拡大概念図。

【図11】本発明の第2実施例の処理工程前の基板の分子レベルの拡大概念図。

【図12】本発明の第2実施例の処理工程中の分子レベルの拡大概念図。

【図13】本発明の第2実施例の処理工程中の分子レベルの拡大概念図。

【図14】本発明の第2実施例の処理工程後の分子レベルの拡大概念図。

【図15】本発明の第2実施例によって得られた撥水撥油膜の拡大概念図。

【図16】本発明の第2実施例を示す処理工程前の基板の分子レベルの拡大概念図。

【図17】本発明の第2実施例の処理工程中の分子レベルの拡大概念図。

【図18】本発明の第2実施例の処理工程中の分子レベルの拡大概念図。

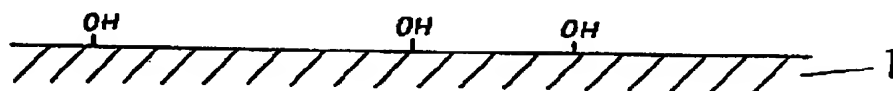
【図19】本発明の第2実施例の処理工程後の分子レベルの拡大概念図。

【図20】本発明の第2実施例によって得られた撥水撥油膜の拡大概念図。

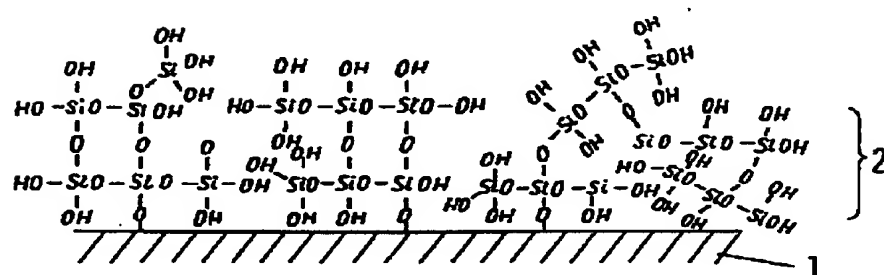
【符号の説明】 1、11……親水性基板、 2、12……ポリシロキサン塗膜、 3、6、13、16……フロロカーボン系コーティング膜、 4、14……表面が親水性の微粒子 5、15……ポリシロキサン単分子膜。

【書類名】 図面

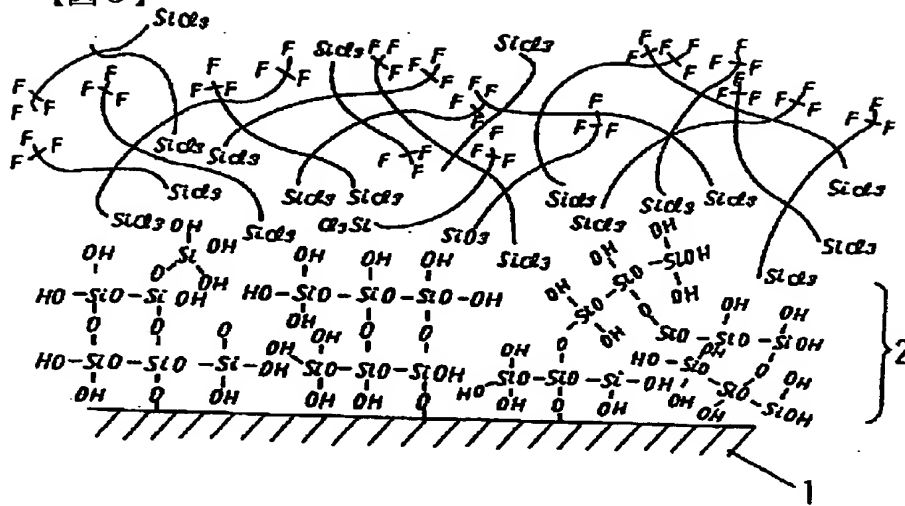
【図1】



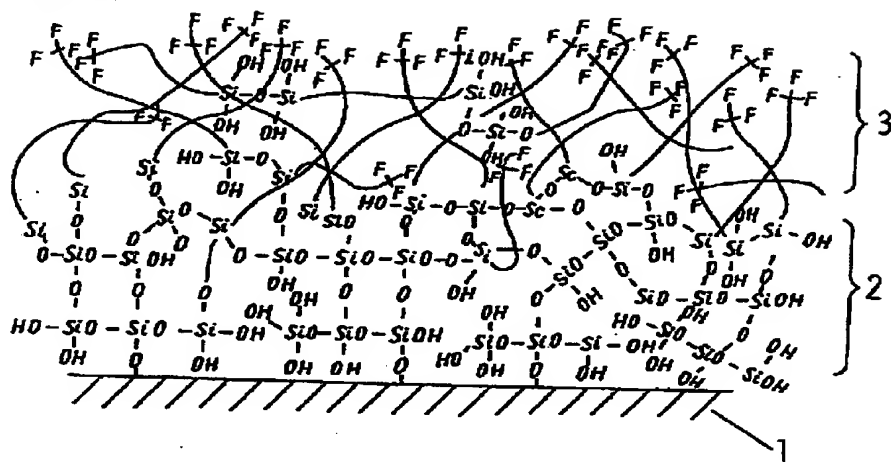
【図2】



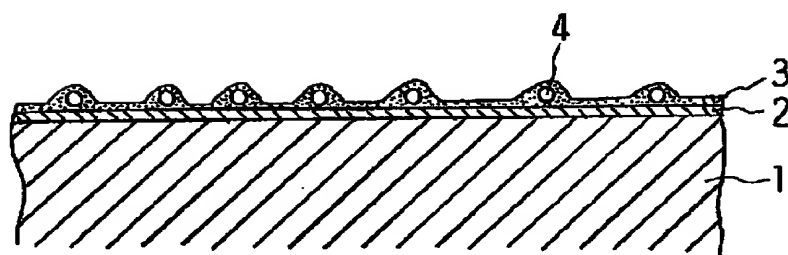
【図3】



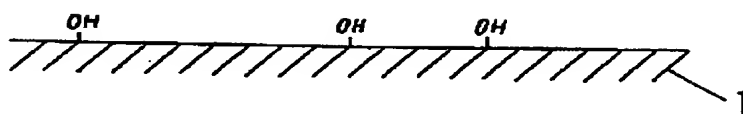
【図 4】



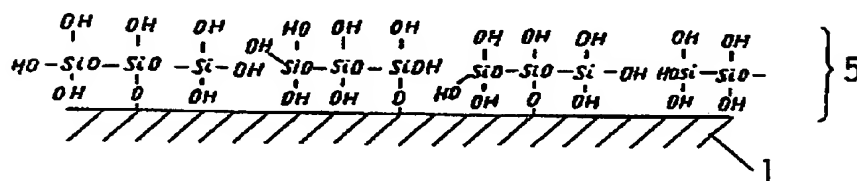
【図 5】



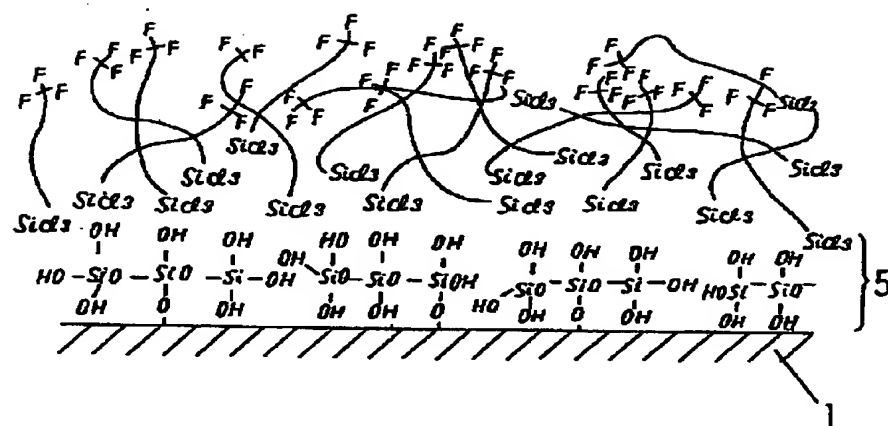
【図 6】



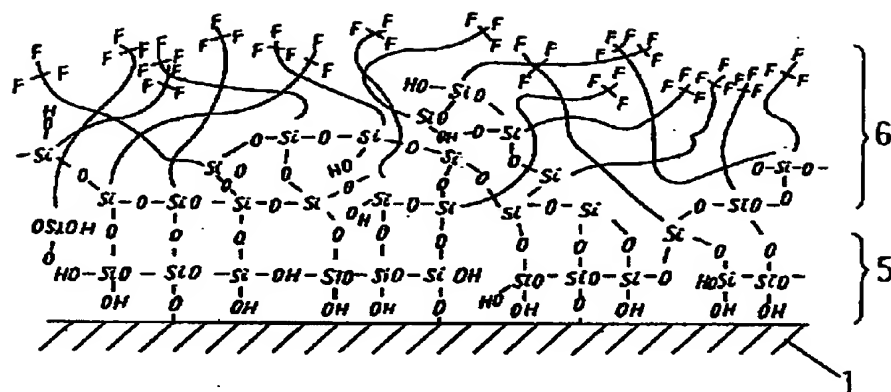
【図 7】



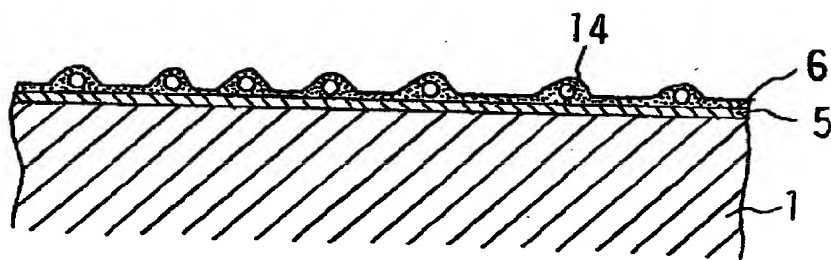
【图8】



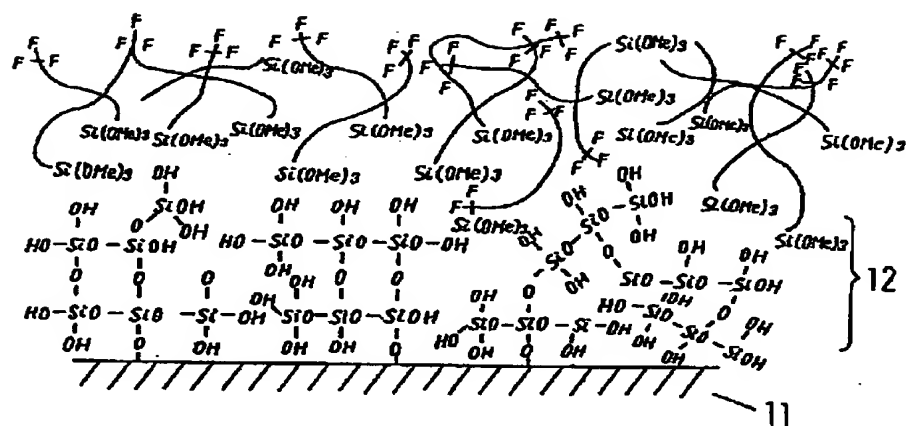
【図9】



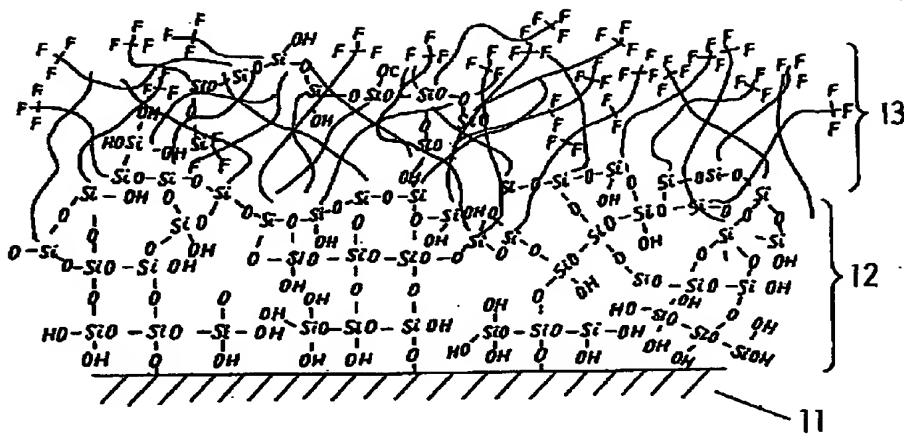
【図10】



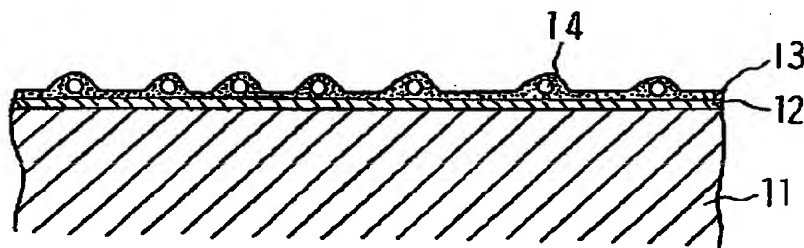
【图 13】



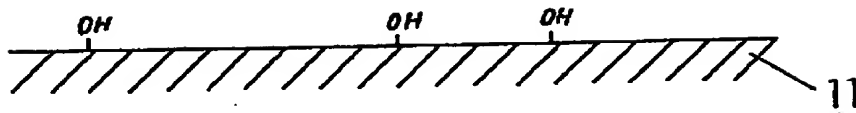
【図14】



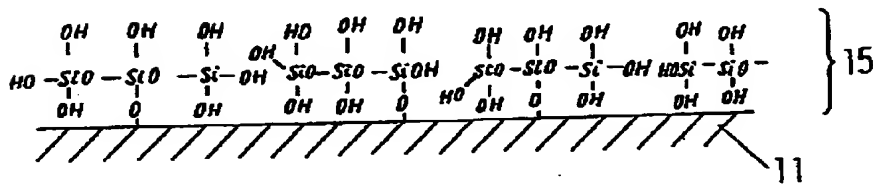
【図15】



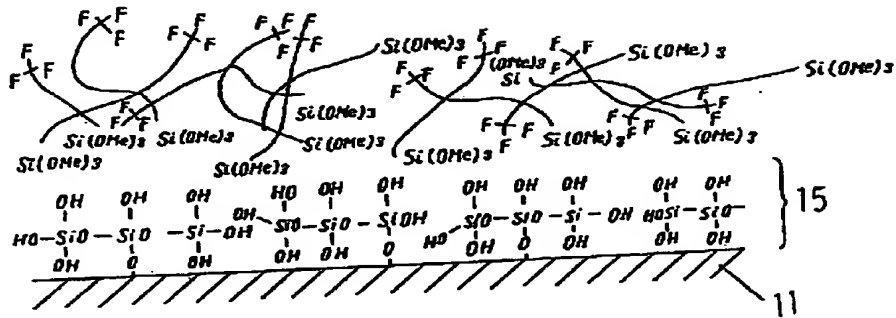
【図16】



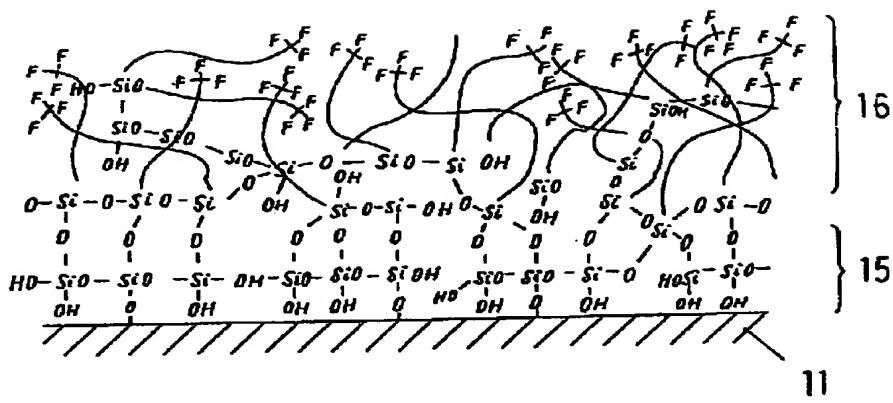
【図17】



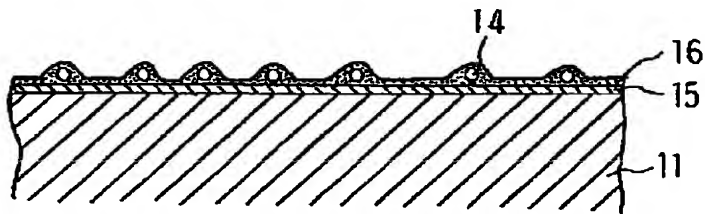
【図 18】



【图19】



【图20】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 基体表面にポリシロキサン膜を形成し、その上にフロロカーボン基及びシロキサン基を含み、表面が親水性の微粒子を混ぜた塗膜からなる凸凹の薄膜を、前記ポリシロキサン膜と化学結合により形成することにより、基体と密着性よく、撥水撥油性、耐久性などに優れたフッ素を含有するコーティング膜とする。

【構成】 基体表面をクロロシリル基を有する化合物で処理し、ポリシロキサン膜を形成する。その上にフロロカーボン基及びシロキサン基を含む化合物として、例えばトリクロロシラン化合物またはトリアルコキシシラン化合物のような界面活性剤を用いて、表面の-OH基と反応させることにより、基体表面と化学結合した薄膜を形成する。このとき密着性を高めるため微粒子を存在させる。

【選択図】 図5

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100095555

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満4丁目9番2号 西天満ビル210号室 池内・佐藤特許事務所

【氏名又は名称】 池内 寛幸

【代理人】 申請人

【識別番号】 100076576

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満4丁目9番2号 西天満ビル210号室 池内・佐藤特許事務所

【氏名又は名称】 佐藤 公博

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社